

⑫ 公開特許公報(A) 平3-275627

⑤ Int.Cl.⁵

A 61 K 33/24

識別記号

ADZ

庁内整理番号

7431-4C

⑬ 公開 平成3年(1991)12月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 抗菌性組成物

⑮ 特 願 平2-74088

⑯ 出 願 平2(1990)3月24日

⑰ 発 明 者 田 中 敦 東京都千代田区大手町2丁目6番2号 触媒化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 斎 藤 純 夫 東京都千代田区大手町2丁目6番2号 触媒化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 触媒化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 石田 政久

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌性組成物

2. 特許請求の範囲

1. 無機のおキソ酸の塩の金属イオンを、抗菌性を有する金属イオンでイオン交換してなることを特徴とする抗菌性組成物。

2. 請求項1記載の無機のおキソ酸の塩がメタ珪酸アルミン酸マグネシウムである抗菌性組成物。

3. 請求項1記載の無機のおキソ酸の塩が燐灰石である抗菌性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は抗菌性組成物に関し、特に、抗菌力が高く各種の工業材料、工業製品に利用可能な抗菌性組成物に関する。

〔従来の技術〕

銀イオンや銅イオンが細菌や黴などに対する抗菌力を有することは周知である。そして、抗菌効果の持続性および抗菌物質の安定性を改善する目的で、抗菌性の金属イオンをゼオライトまたは無定形のアルミノ珪酸塩に担持した抗菌性組成物が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記公知の抗菌性組成物と云えども、抗菌力や抗菌効果の持続性の点で、必ずしも満足のゆくものではなかった。

また、これらの抗菌性組成物の粒状体は分散性が良くないので、これら粒状体を各種の樹脂と混合して所望の形状に成型する場合、成型性が悪いために、成型物の抗菌力が粒状体の抗菌力と比較して著しく低下するという問題点があった。

本発明は前記問題点を解決するためのもので、その目的は、抗菌力に優れ、しかも、長期間に亘り抗菌効果を持続することができて、変色が少な

く、耐熱性、耐寒品性に優れた抗菌性組成物を提供することにある。

さらに、本発明は分散性の良い粒状体の抗菌性組成物を提供することにより、成型物としての抗菌力の低下が少ない抗菌性組成物提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、無機のおキソ酸の塩の金属イオンを、抗菌性を有する金属イオンでイオン交換してなる抗菌性組成物によって上記目的を達成するものである。

以下に本発明に係る抗菌性組成物について具体的に説明する。

本発明において、抗菌性組成物の母材となる無機のおキソ酸の塩とは、おキソ酸の解離できる水素原子を金属イオンで置換したものをいい、イオン交換能を有しており、かつ、水に不溶性のものでなければならない。水に対する不溶性が要求されるのは、樹脂中に分散して使用するとき等、抗

菌性組成物が溶出しにくければ、抗菌力が持続するからである。

このような無機のおキソ酸の塩としては、珪酸塩、磷酸塩、チタン酸塩、アンチモン酸塩などが例示され、珪酸塩としてはメタ珪酸アルミン酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、磷酸塩としては磷酸カルシウム、磷酸ジルコニウム、チタン酸塩としてはチタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、アンチモン酸塩としてはアンチモン酸ソーダなどの化合物が好ましく、特に、メタ珪酸アルミン酸マグネシウムと、磷酸カルシウムを主成分とする磷灰石は安全性の点からも好ましい。磷灰石はアパタイトとも呼ばれ、フッ素磷灰石、塩素磷灰石、水酸磷灰石等の総称である。

上記無機のおキソ酸の塩は、予め成型したものであっても、粒状のものであってもよい。本発明の抗菌性組成物を樹脂に添加して所望の形状に成型する場合には、粒子間の凝集を抑制して、成型体中の分散性を高め、以て、抗菌性を均一に発現

させるために、粒子径は $2\mu\text{m}$ 以下、特に、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

イオン交換される抗菌性を有する金属イオンとしては、通常、抗菌剤、殺菌剤として使用される金属イオン、例えば、 Ag 、 Cu 、 Zn 、 Sn 、 Hg 、 Pb 、 Cd などの金属イオンを用いることができる。特に、 Ag 、 Cu 、 Zn 、 Sn の金属イオンは人体に対する安全性の面で望ましい。

これらの金属イオンは、通常の方法で、前記おキソ酸の塩の金属イオンとイオン交換される。

例えば、 Ag 、 Cu 、 Zn 、 Sn などのイオン交換は、水酸化物を生成する pH 値より低く、しかも、おキソ酸の塩が溶解しない領域で行われる。即ち、 Ag の場合は $\text{pH} 9 \sim 4$ 、 Cu の場合は $\text{pH} 6 \sim 4$ 、 Zn の場合は $\text{pH} 9 \sim 4$ の範囲であって、 60°C 以上の温度領域が望ましい。

上記金属イオンは、塩化物や硫酸塩の形で利用することもできるが、陰イオンが残りにくい硝酸塩を利用するのが好ましい。

無機のおキソ酸の塩は、その金属イオンの一部

が抗菌性を有する金属イオンによってイオン交換されるが、イオン交換される抗菌性の金属イオンの割合は、おキソ酸の塩が保有するイオン交換容量の $0.1 \sim 90$ モル%であることが適当である。さらに、抗菌性組成物中のイオン交換された金属イオンは抗菌性組成物の $0.01 \sim 40$ 重量%であることが好ましい。金属イオンの割合が、上記最小値に満たない場合には、抗菌性が十分に発揮されず、他方、最大値を越える場合には、金属イオンが不安定となり、抗菌効果の安定性と持続性を欠くことになる。

イオン交換操作後は、常法に従い、洗浄、乾燥して所望の抗菌性組成物を得る。なお、乾燥しただけでは抗菌性の金属イオンが強固に固定されず、溶出し易いので、乾燥後、 300°C 以上の温度で焼成することが望ましい。本発明の抗菌性組成物は、このようにして調製するので、自由状態の金属イオンが少なく、加熱や光による酸化作用を受けにくい。従って、変色を起こさない。

本発明の抗菌性組成物はポリエチレン、ポリブ

ロビレンなどの樹脂に混合してその抗菌性を利用することもできるが、その場合、オキソ酸の塩はゼオライトのようにダイラタンシー性を保有しないので、成型が容易である。

本発明の抗菌性組成物の用途としては、浄水器の濾過材、人工培地、農業用薬剤、化粧品および医療材料などが挙げられる。また、塗料、インク顔料などに添加したり、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの非ハロゲン系、または、ポリ塩化ビニルなどのハロゲン系などのあらゆる樹脂に添加して繊維、家庭用品、紙、台所用品、サニタリー、フィルム、シート、レザー、発泡体等一般樹脂製品およびパイプ内装材、接着剤、コーキング剤等の工業、建築材料等に利用可能である。

[実施例]

実施例 1

5 l の純水に、硝酸銀 (AgNO_3) 3.2 g と硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 5.7 g を溶解し、pH を 5.0 に調整した。この水溶液に

に示す。

比較例 1

5 l の純水に、硝酸銀 (AgNO_3) 3.2 g と硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 5.7 g を溶解し、pH を 5.0 に調整した。この水溶液に A 型ゼオライト (平均粒径 2.0 μm 、水分量 23 重量%) 130 g を添加し、再度、pH を 5.0 に調整し、60℃で1時間攪拌した。その後、5 当量の温水で洗浄し、乾燥 (110℃、4 時間) および焼成 (600℃、2 時間) して、抗菌性組成物 (C) を得た。この抗菌性組成物 (C) の性状を第 1 表に示す。

第 1 表

抗菌性組成物	母材	金属イオン (wt%)	
		Ag	Cu
A	メタ珪酸アルミン酸マグネシウム	2.0	3.0
B	水酸アパタイト	2.0	3.0
C	A 型ゼオライト	2.0	3.0

メタ珪酸アルミン酸マグネシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒径 0.02 μm 、水分量 20 重量%) 125 g を添加し、再度、pH を 5.0 に調整し、60℃で1時間攪拌した。その後、5 当量の温水で洗浄し、乾燥 (110℃、4 時間) および焼成 (600℃、2 時間) して、抗菌性組成物 (A) を得た。この抗菌性組成物 (A) の性状を第 1 表に示す。

実施例 2

5 l の純水に、硝酸銀 (AgNO_3) 3.2 g と硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 5.7 g を溶解し、pH を 5.0 に調整した。この水溶液に水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、平均粒径 0.1 μm 、水分量 0.5 重量%) 100.5 g を添加し、再度、pH を 5.0 に調整し、60℃で1時間攪拌した。その後、5 当量の温水で洗浄し、乾燥 (110℃、4 時間) および焼成 (600℃、2 時間) して、抗菌性組成物 (B) を得た。この抗菌性組成物 (B) の性状を第 1 表

実施例 3

上記実施例および比較例の抗菌性組成物 (A)、(B)、(C) を、それぞれ 0.5 重量% の濃度となるようにポリエチレンに混合し、溶融延伸して 1 mm 厚の板に成形した。それぞれの板を (AP)、(BP)、(CP) とする。

抗菌性組成物の評価

上記実施例および比較例の抗菌性組成物を次の方法により評価した。

(1) 細菌に対する抗菌力 (Halo Test)

無菌水中に抗菌性組成物を 5.0 重量% 含有させて調製した懸濁液に、直径 8 mm の濾紙を 60 分間浸漬し、その後、懸濁液から濾紙を取り出し風乾した。

生理食塩水中に被検菌を 10^5 個/ml 懸濁した液を、寒天培地を入れたシャーレに 0.1 ml 入れ、コンラージ棒で塗布した。その後、前記濾紙をシャーレの上に置き、32℃で24時間培養し、阻止帯を測定した。

被検菌として、エッシャーヒア・コリ(Escherichia coli)、シュドモナス・エルギノサ(Pseudomonas aeruginosa)、スタフィロコッカス・オーレウス(Staphylococcus aureus)の3種を用い、菌の培地は一般細菌用寒天培地を用いた。

なお、実施例3の成型物については、成型物を直径8mmの円形に切断したものを濾紙の代わりに用いて評価した。

(2) 真菌の死滅率

無菌生理食塩水に抗菌性組成物を懸濁させて、0.05重量%濃度の懸濁液を調製し、この懸濁液9mlと被検菌アスペルギルス・ニガー(Aspergillus niger)を 10^4 個/ml懸濁した液1mlとを混合して、28℃で24時間接触させ、生菌数測定法に準じて生菌数を測定した。

なお、実施例3の成型物については、成型物を $1\text{mm} \times 2\text{mm} \times 5\text{mm}$ に切断したものを1gを9mlの無菌生理食塩水に添加した液を用いて評価した。

(3) 耐薬品性テスト

抗菌性組成物を多量の酢酸水溶液(濃度、3重量%)に室温で5時間浸した後、洗浄、乾燥したものをを用いて、前記(1)細菌に対する抗菌力(Halo Test)を行い、耐薬品性の評価をした。

(4) 変色テスト

抗菌性組成物を300℃で2時間空气中で焼成して変色の程度を観察した。

以上のテストの評価結果を第2表にまとめて示す。なお、メタ珪酸アルミン酸マグネシウム、水酸アパタイトおよびA型ゼオライト自体については、上記テスト(1)(2)(3)の評価結果は、全て陰性であった。

(以下余白)

第 2 表

抗菌性組成物	Halo Test (mm)			死滅率		耐薬品性 (mm)			変色テスト
	Sta. aure	Esc. coli	Pse. aeru	生菌数 (個/ml)	死滅率 (%)	Sta. aure	Esc. coli	Pse. aeru	
A	3-3.5	2-2.5	4-4.5	0	100	3	2-2.5	4-4.5	変色無し
B	3-3.5	2	4-4.5	0	100	3-3.5	2-2.5	4-4.5	変色無し
C	2-2.5	1-1.5	3-3.5	2×10^5	99.8	0-0.5	0-0.5	0-0.5	黒色に変色
AP	3	1-1.5	3-3.5	4×10^2	100	—	—	—	—
BP	2.5-3	1.5	3	2×10^2	100	—	—	—	—
CP	0-0.5	0-0.5	0-0.5	6×10^7	40	—	—	—	—
コントロール(*1)	—	—	—	10^8	—	—	—	—	—

*1) 抗菌性組成物を添加しない場合

〔発明の効果〕

本発明の抗菌性組成物は従来公知の抗菌性組成物と比較して、抗菌力が優れている。

また、本発明の抗菌性組成物は樹脂と混合した場合においても、抗菌力は僅かしか低下しない。

さらに、変色が少なく、耐熱性、耐薬品性に優れているという顕著な効果を有する。

特許出願人 触媒化成工業株式会社

代理人 弁理士 石田 政久

DERWENT-ACC-NO: 1992-028857**DERWENT-WEEK:** 200046*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Antimicrobial compsn. contains
inorganic oxo acid salt contg.
antimicrobial metal ion retaining
activity on mixing with resin

INVENTOR: SAITO S; TANAKA A**PATENT-ASSIGNEE:** SHOKUBAI KASEI KOGYO KK[NISH]**PRIORITY-DATA:** 1990JP-074088 (March 24, 1990)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 03275627 A	December 6, 1991	JA
JP 3085682 B2	September 11, 2000	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03275627A	N/A	1990JP-074088	March 24, 1990
JP 3085682B2	Previous Publ	1990JP-074088	March 24, 1990

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	A61K33/24 20060101
CIPS	A01N25/08 20060101
CIPS	A01N59/06 20060101
CIPS	A01N59/16 20060101
CIPS	A01N59/20 20060101
CIPS	A61P31/04 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03275627 A**BASIC-ABSTRACT:**

The antimicrobial compsn. contains metal ion of inorganic oxo acid salts replaced by antimicrobial metal ion. Pref. the inorganic oxo acid salt is metasilicate aluminic acid magnesium or apatite.

USE/ADVANTAGE - The compsn. has potent antimicrobial activity and is used for various industrial material and prods. It is resistant to heat and chemicals and retains its antimicrobial activity when mixed with resin.

In an example, the compsn. was prepd. by dissolving 3.2 g of silver nitrate and 5.7 g of copper nitrate in 5 l of pure water (pH of 5.0), adding methasilicate aluminic acid magnesium of 125 g of the soln, adjusting the pH to 5.0, mixing at 60 deg C for 1 hr., washing with water, drying at 110 deg.C for 4 hrs., and sintering at 600 deg. C for 2 hrs. @ (5pp Dwg.No.0/

TITLE-TERMS: ANTIMICROBIAL COMPOSITION CONTAIN
INORGANIC OXO ACID SALT METAL ION
RETAIN ACTIVE MIX RESIN

DERWENT-CLASS: A60 D22 E37

CPI-CODES: A08-M02; D09-A01A; E31-K05B; E31-
P05A; E35-A; E35-B;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code A212 A220 A313
A429 A547 A940 B114 B115 B701
B712 B713 B720 B815 B831 C101
C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M720 M781 P220 Q130 Q261
Markush Compounds 9204C6501
9204C6502

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0069 0099 0132 0135 0205
0228 2199 2201 2304 2382 2386
2673

Multipunch Codes: 03& 06- 07& 07- 075 15- 19- 20&
20- 229 236 300 360 402 405 408
409 525 526 726 006 009 013 013
020 022 219 220 230 238 238 267

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1992-012629